



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 03 362 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 03 362.1
㉔ Anmeldetag: 29. 1. 98
㉕ Offenlegungstag: 5. 8. 99

㉙ Int. Cl.⁶:
C 08 J 9/12
C 08 L 1/08
C 08 L 23/00
C 08 L 67/00
C 08 L 81/06
C 08 L 77/00
B 01 D 69/00
B 01 D 67/00
B 01 D 61/14
B 29 C 44/50

DE 198 03 362 A 1

㉚ Anmelder:
Sartorius AG, 37075 Göttingen, DE

㉚ Erfinder:
Klötzer, Rebecca, Dr., 37075 Göttingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉙ Geschäumte poröse Membranen aus thermoplastischen Polymeren sowie Verfahren und Vorrichtung zu ihrer Herstellung

㉙ Die Erfindung betrifft geschäumte poröse Membranen aus thermoplastischen Polymeren, die sich durch eine Offenporigkeit von mindestens 80% und ein Hohlraumvolumen von mindestens 75% auszeichnen, sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung dieser Membranen. Die Membranen sind anwendbar zur Filtration von Fluiden im Mikro- und Makrofiltrationsbereich in Industrie, Labors und im Umweltschutzbereich. Verfahrensgemäß wird eine Polymerschmelze unter Druck durch einen Extruder gefördert, dabei in einer Injektionsstufe mit Zellbildnern unterschiedlicher Diffusionsgeschwindigkeiten gegenüber der Polymerschmelze beladen und durch eine die Membran formende Düse gedrückt. Außerdem wird in einer zusätzlichen Mischstufe vor der Düse die erzeugte einphasige Schmelze auf eine Temperatur unterhalb der ursprünglichen Verarbeitungstemperatur gesenkt und/oder ihr Druck erhöht. Die Zellbildner lassen die Polymerschmelze beim Passieren der Düse unter Ausbildung einer überwiegend offenen zellulären Struktur aufschäumen.

DE 198 03 362 A 1

Die Erfindung betrifft geschäumte poröse Membranen aus thermoplastischen Polymeren, die sich durch ein hohes Hohlraumvolumen und eine hohe Offenporigkeit auszeichnen, sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung dieser Membranen.

Die geschäumten porösen Membranen sind anwendbar zur Filtration von Fluiden im Mikro- und Mikrofiltrationsbereich, insbesondere zur Vor- und Endfiltration von flüssigen Medien in der Industrie, in Labors und im Umweltschutzbereich.

Gemäß der WO 97/06935 lassen sich durch Extrusion überwiegend geschlossenzellige mikro- und supermikrozelluläre Polymerschäume herstellen mit Zellgrößen von unter $0,1 \mu\text{m}$ und Zelldichten von mindestens $1,56 \cdot 10^{14}$ Zellen/ cm^3 (supermikrozelluläre Polymerschäume) sowie mit Zellgrößen unter $100 \mu\text{m}$ und Zelldichten von mehr als 10^8 Zellen/ cm^3 (mikrozelluläre Polymerschäume). Das mit einem Extrusionssystem durchgeführte Verfahren unterscheidet die Schritte a) Ausbildung einer einphasigen Polymer/Gas-Lösung unter Druck, b) Ausbilden der Kerne für Gaszellen (Zellnukleierung) durch Druckabfall und c) Realisieren von Zellwachstum. Wesentlich soll die Verwendung einer Zahnradpumpe als Drosselventil zwischen dem Extruderausgang und der Düse sein, wodurch der Druckabfall gesteuert werden kann.

Nach der WO 92/17533 sollen sich geschäumte Folien aus einem zu schäumenden Polymer und einem superkritischen Fluid erzeugen lassen. Die erreichbaren Zellgrößen sollen geringer als $1 \mu\text{m}$ und die Zelldichten zwischen 10^9 bis 10^{15} Zellen/ cm^3 sein. Nach dem sehr aufwendigen Verfahren wird die Folie über einen Extruder mit Schlitzdüse erzeugt, ein superkritisches Fluid (z. B. CO_2) in einer Druckkammer bei Raumtemperatur zugegeben, durch die die Folie über Rollen geführt wird, die Nukleierung beim Übertritt in eine weitere Kammer bei Normaldruck durchgeführt und ein Zellwachstum in dieser Kammer bei höherer Temperatur ($>190^\circ\text{C}$) mittels Hindurchleiten der Folie zwischen Wärmeaustauschern und gegebenenfalls durch Tempern erreicht. Alternativ dazu kann das superkritische Fluid auch innerhalb des Extruders direkt in die Polymerschmelze vor der Verformung durch die Düse zugegeben werden.

In der WO 89/00918 wird die Herstellung geschlossenzelliger mikrozellulärer Schäume aus semikristallinen Polymeren, wie Polypropylen und Polyethylen mit Zellgrößen von etwa 1 bis $100 \mu\text{m}$ beschrieben. Nach dem Verfahren wird das Polymer bei erhöhtem Druck und oberhalb der Schmelztemperatur mit Gas gesättigt, das Polymermaterial mittels Extrusionsdüse oder Spritzguß verformt, der Druck für die Zellnukleierung und Schaumbildung reduziert, und zur Verfestigung des Polymerschums die Temperatur bis unterhalb der Schmelztemperatur verringert.

In der US-PS 4,473,665 wird die Herstellung geschlossenzelliger mikrozellulärer Schäume aus amorphen Polymeren, wie Polystyren, Polyester, Nylon und Polycarbonat mit Zellgrößen etwa 2 bis $25 \mu\text{m}$ und einem Hohlraumvolumen von 5-30% offenbart. Nach dem Verfahren wird das Polymer bei erhöhtem Druck und oberhalb der Schmelztemperatur mit Gas gesättigt, das Polymermaterial mittels Extrusionsdüse oder Spritzguß verformt, der Druck für die Zellnukleierung und Schaumbildung reduziert und zur Verfestigung des Polymerschums die Temperatur bis unterhalb des Schmelzpunktes verringert.

Derartige Polymerschäume sind für Membranen allerdings noch ungeeignet, da sie aufgrund der Geschlossenzelligkeit keinen oder bestenfalls einen sehr geringen Durchfluß für ein zu filterndes Medium aufweisen, ein zu geringes

Hohlraumvolumen besitzen und sich zudem Fehlstellen durch ein unkontrolliertes Zellwachstum nicht ausschließen lassen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die geschlossenzelligen Polymerschäume in einem weiteren Verfahren in ein offenzelliges Material umgewandelt werden mußten, um brauchbare Membranmaterialien zu erhalten. In der EP-A1 0 754 488 wird zwar ein derartiges Verfahren zur Erzeugung offenzelliger Mikrofiltrationsmembranen aus geschlossenzelligen Polymerschäumen beschrieben, bei seiner Durchführung besteht aber die Gefahr der Entstehung von Bruchstellen. Gemäß dieser EP-A1 werden die Materialstege zwischen den Zellen der geschlossenzelligen Polymerschäume durch Komprimieren und Verstrecken des Polymerschums bei unterschiedlichen Temperaturen aufgebrochen. So sollen die beschriebenen Flachmembranen aus Polypropylen mit einer Dicke zwischen 2 und $200 \mu\text{m}$ ein Verhältnis B/A zwischen Zellgröße (A) und Wanddicke (B) der Zellen des Polymerschums von weniger als 0,5 aufweisen bei einem Hohlraumanteil von nicht weniger als 50%.

Aus der WO 96/38221 ist ein Verfahren zur Herstellung von geschäumten Polymer-Hohlfaßmembranen bekannt. Nach dem Verfahren wird ein geschmolzenes Polymer durch eine Extrusionseinrichtung hindurchgeführt, und die Schmelze wird vor Eintritt in eine die Schmelze formende Spindüse unter Druck mit Gas beladen. Durch den Druckabfall beim Austritt aus der Düse findet das Aufschäumen der Polymerschmelze unter Ausbildung einer porösen Hohlfaßmembran statt. Durch Verstrecken der Hohlfaßmembran bei erhöhter Temperatur wird die Hohlfaßdimension (Wandstärke) eingestellt. Die Temperatur der Schmelze wird in der Extrusionseinrichtung so reguliert, daß sie bei amorphen Polymeren oberhalb der Glasübergangstemperatur und bei teilkristallinen Polymeren oberhalb der Schmelztemperatur liegt. Die Größe und die Form der Poren sollen durch die Extrusionsparameter wie Druck, Temperatur, Schneckenform und Geschwindigkeit sowie Düsenform der Extrusionseinheit steuerbar und einstellbar sein. Nach diesem Verfahren lassen sich Schaumstrukturen mit einer Porengröße im Bereich von 10-20 μm und Zelldichten von ca. 10^{10} Zellen/ cm^3 erreichen. Es handelt sich dabei um überwiegend geschlossenzellige Schäume mit einer zufälligen Offenporigkeit zwischen 5 und 40%. Nachteilig ist, daß sich nach diesem Verfahren lediglich Hohlfaßmembranen mit einem für technische Anwendungen zu geringen Hohlraumvolumen und mit zu geringen Durchflüssen herstellen lassen und sich zudem Fehlstellen durch unkontrolliertes Zellwachstum nicht ausschließen lassen.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, fehlerfreie geschäumte Membranen aus thermoplastischen Polymeren zu schaffen, die über ein großes Hohlraumvolumen und eine hohe Offenporigkeit bei enger Porengrößenverteilung verfügen, sowie ein kontinuierliches Verfahren zu ihrer Herstellung und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens vorzuschlagen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die im Haupt- und in den Nebenansprüchen angegebenen Merkmale gelöst. Vorteilhaft Weiterbildungen der Erfindung sind durch die Merkmale in den untergeordneten Ansprüchen wiedergegeben.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Polymerschmelze aus mindestens einem amorphen und/oder teilkristallinen Polymer unter Druck durch einen Extruder einer Extrusionseinrichtung gefördert, dabei in einer Injektionsstufe mit einem Zellbildner beladen, und durch eine die Membran formende Düse gedruckt, wobei der Zellbildner unter dem beim Passieren der Düse eintretenden Druckabfall die Polymerschmelze unter Ausbildung einer überwiegend offenen zellulären Struktur in dem mindestens einen

Polymer aufschäumt. Der Druck soll im Extruder mindestens 150 bar betragen und die Temperatur wird bei amorphen Polymeren und Polymerblends mindestens auf die Glasübergangstemperatur, bei teilkristallinen Polymeren und Polymerblends mindestens auf die Schmelztemperatur derart eingestellt, daß die Viskosität der Polymerschmelze ein einwandfreies Arbeiten des Extruders erlaubt. Die Glasübergangs- und die Schmelztemperatur sollen als ursprüngliche Erweichungstemperatur und die Temperatur, bei der ein einwandfreies Arbeiten des Extruders gewährleistet ist, soll als ursprüngliche Verarbeitungstemperatur bezeichnet werden.

In einer zusätzlichen Mischstufe, die sich vor der Düse befindet, wird eine einphasige Schmelze aus dem mindestens einen Polymer und dem Zellbildner erzeugt, wobei die Schmelze außerdem auf eine Temperatur unterhalb der ursprünglichen Verarbeitungstemperatur des mindestens einen Polymers gesenkt und/oder ihr Druck erhöht wird. Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch das erfindungsgemäße Erzeugen einer einphasigen Schmelze in der zusätzlichen Mischstufe Membranen erhältlich sind, die keinerlei Fehlstellen aufweisen und über ein hohes Maß an Homogenität bezüglich der Zellgröße verfügen.

Normalerweise wird man nur soviel an Zellbildner zugeben, wie sich bei dem Druck und der Temperatur im Polymeren ohne Ausbildung von Gasblasen lösen kann, denn ein Überschuß an Zellbildner würde üblicherweise Gasblasen ausbilden, die in die Schmelze hineingerührt werden würden. Sie würden sich aber in der Schmelze nicht mehr lösen. Bei der Schaumnukleierung durch den späteren Druckabfall diffundiert das im Polymer gelöste Gas in diese bereits vorhandenen Gasblasen hinein und vergrößert sie erheblich. Außerdem bilden sich unter diesen Bedingungen keine oder nur wenige neue Gasblasen. Dies ist thermodynamisch begründet, weil für die Schaffung neuer Oberflächen Energie aufgewendet werden muß und die Diffusion in bereits vorhandenen Gasblasen energetisch günstiger ist als die Ausbildung neuer Gasblasen. Man erhält lediglich ein geschäumtes Polymer, das über relativ wenig Zellen verfügt, die in ihrer Größe im Bereich mehrerer 100 µm liegen und zudem stark voneinander abweichen. Derartig geschäumte Polymere sind aufgrund der Zellgröße und der großen Uneinheitlichkeit der Zellen für Membranen ungeeignet.

Mittels des Merkmals der Erfindung, wonach innerhalb der zusätzlichen Mischstufe die Schmelze auf eine Temperatur unterhalb der ursprünglichen Verarbeitungstemperatur des mindestens einen Polymer gesenkt und/oder ihr Druck erhöht wird, sind geschäumte Membranen erhältlich, die sich durch ein hohes Hohlraumvolumen von mindestens 75% auszeichnen. Ein derartig großes Hohlraumvolumen ist eine der wirtschaftlichen Voraussetzungen für den Einsatz der Membranen in Anwendungen, die hohe Durchflußleistungen erfordern.

Bei geringeren Temperaturen und höheren Drücken kann ein höherer Gehalt an Zellbildner in die Schmelze eingebracht werden, ohne daß nicht gelöste Gasblasen in der Schmelze zurückbleiben, die, wie vorstehend beschrieben, negative Effekte verursachen würden. Dieser höhere Gehalt an Zellbildner führt zur Ausbildung einer größeren Anzahl von Gasblasen während der Zellnukleierung. Die Absenkung der Temperatur der Schmelze und/oder die Erhöhung des Drucks in der zusätzlichen Mischstufe erlaubt es, in der Injektionsstufe mehr an Zellbildner in die Polymerschmelze zu injizieren als bei den dort herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen in ihr gelöst werden kann, weil dieser Überschuß nachträglich während der Behandlung in der zusätzlichen Mischstufe vollständig in Lösung gebracht wird. Dadurch wird das Verfahren bezüglich des Gehalts an Zell-

bildnern in der Schmelze und damit des Hohlraumvolumens und der Zelldichte der Membranen steuerbar.

Generell ist die Temperatur der Polymerschmelze auch vorgegeben durch die notwendige Viskosität mit der der Extruder wirtschaftlich und gerätetechnisch noch betrieben werden kann. In der zusätzlichen Mischstufe wird aber der Erweichungseffekt des in der Schmelze gelösten Zellbildners ausgenutzt. Weil mit steigendem Gehalt an Zellbildner die ursprüngliche Erweichungstemperatur des Polymeren sinkt, kann in der zusätzlichen Mischstufe nach Zugabe von Zellbildnern, wie beispielsweise CO₂ die Verarbeitungstemperatur gegenüber der ursprünglichen Verarbeitungstemperatur um bis zu 100°C und mehr erniedrigt werden, ohne daß die Viskosität steigt. Dabei sollte die Temperatur wenigstens um 50°C erniedrigt werden, um deutliche Effekte zu erzielen.

Durch die zusätzliche Mischstufe wird außerdem sichergestellt, daß sich keine, insbesondere vom Zellbildner hervorgerufene Gasblasen in der Polymerschmelze befinden.

Die zusätzliche vor der Düse angeordnete Mischstufe kann z. B. in Form eines Kaskadenextruders eingerichtet oder in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung innerhalb der Extrusionsstrecke zwischen Extruder und Düse ausgebildet werden. Als zusätzliche Mischstufe wird ein Wärmeaustauschrohr verwendet. Dieses wird zwischen zwei Schmelzepumpen geschaltet, wodurch die Extrusionsstrecke ohne Druckverlust verlängert wird. Außerdem kann durch die beiden Schmelzepumpen im Wärmeaustauschrohr ein sehr hohes Druckniveau von 600 bar und mehr aufgebaut werden, welches unabhängig ist vom Extruderinnen- und dem dort herrschenden Drehmoment der Extruderschnecken. Das Wärmeaustauschrohr ist neben Heizauch mit Kühlelementen ausgestattet, um die Extrusionsmasse der einphasigen Schmelze abzukühlen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die zusätzliche Mischstufe als statischer Mischer ausgebildet.

Der Druck in der Düse ist abhängig vom Strömungswiderstand und kann durch die Strömungsgeschwindigkeit der Extrusionsmasse der einphasigen Schmelze mittels der Schmelzepumpe vor der Düse, sowie der Schmelzetemperatur gesteuert werden. Er kann dabei auch größer sein als der Druck in dem Wärmeaustauschrohr. Als Schmelzepumpen werden vorzugsweise Zahnradpumpen vor dem Einlaß und Auslaß der zusätzlichen Mischstufe eingesetzt. Durch den Druckabfall beim Austritt aus der Düse findet das Aufschäumen der Polymerschmelze statt. Als Düsen zur Ausformung der Membranen aus der einphasigen Schmelze werden im Falle der Herstellung von Flachmembranen Schlitzdüsen in der erforderlichen Membranbreite oder im Falle der Herstellung von Rohrmembranen und Hohlfasermembranen Hohlkerndüsen verwendet. Bei den Hohlkerndüsen wird vorteilhafterweise ein unter Druck stehendes Gas, beispielsweise Preßluft, als Lumenfüller verwendet.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten geschäumten polymeren Membranen über eine große Offenporigkeit verfügen, wenn als Zellbildner, mit denen die Polymerschmelze beladen wird, Stoffe verwendet werden, die unter Normalbedingungen aus mindestens zwei Gasen oder aus mindestens zwei niedrig siedenden Flüssigkeiten oder aus einem Gemisch eines Gases und einer niedrig siedenden Flüssigkeit mit unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten gegenüber der Polymerschmelze bestehen. Die Zellbildner sollen sich gegenüber den verwendeten Polymeren in der Extrusionsmasse zumindest weitgehend inert verhalten. Bevorzugt werden Kohlendioxid und Wasser eingesetzt.

Eine Zellöffnung findet unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens vermutlich deshalb statt, weil der

innere Zelldruck die durch Viskosität und Oberflächenspannung bedingte mechanische Festigkeit der Zellwände überwindet und zu einem Reißen der Zellwände führt. Offenbar sind bei den zunächst entstehenden Schäumen die Zellwände der Schaumzellen sehr dünn, weil erfindungsgemäß eine hohe Zelldichte und ein hohes Hohlraumvolumen erzeugt wird und die Hauptpolymermasse sich außerdem in den Stegen des Zellgerüsts befindet. Beim Einsatz eines Gasgemisches von mindestens zwei Gasen mit unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten rührt offenbar das Gas mit der geringeren Diffusionsgeschwindigkeit zu einem starken inneren Zelldruck, der die geschlossenen Zellen aufbricht.

Bei Verarbeitungstemperaturen oberhalb 100°C (Temperatur der gasbeladenen Extrusionsmasse der einphasigen Schmelze) wird bevorzugt Wasser als eine von mindestens zwei Komponenten des Zellbildners eingesetzt und zum Erzeugen der Poren durch Öffnen der Zellen verwendet. Bei einem Gemisch von inertem Gas und Wasser als Zellbildner wird offenbar bei Austritt der Polymerschmelze aus der Düse und gleichzeitigem Druckabfall durch das einsetzende Sieden des Wassers ein zusätzlicher Zelldruck hervorgerufen, der ausreicht, um die geschlossenen Zellen aufzubrechen.

In bevorzugter Weise wird die Extrusionsmasse mit verflüssigten Zellbildnern beladen. Für eine genaue Dosierung der Zellbildner werden der verflüssigten Zellbildner beispielsweise mit Hilfe von Präzisionsflüssigdosierpumpen in die strömende Polymerschmelze injiziert. So kann, im Falle von Kohlendioxid als einer der mindestens zwei Zellbildnern, durch Benutzung eines Rückstauventils hinter der Pumpe mit ihr das CO₂ aus der Gasflasche mit einem Druck von 57 bar komprimiert, verflüssigt, flüssig dosiert und in die Polymerschmelze während der Extrusion injiziert werden. Der Pumpenkopf muß dabei auf eine konstante Temperatur von unterhalb 14°C, bevorzugterweise -10°C thermostatisiert werden, um eine konstante Dichte des flüssigen CO₂ aufrechtzuerhalten als Voraussetzung für eine konstante Flüssigdosierung.

Die Einleitung der Zellbildner kann mittels einer Kanüle durch ein Sintermetall hindurch erfolgen, das vorzugsweise Porengrößen von ca. 20 µm und kleiner aufweist, um an der Phasengrenze Flüssigkeit/bzw. Gas/Polymer eine möglichst große Kontaktfläche zu erhalten.

Nach der Erfindung sind amorphe und teilkristalline thermoplastische Polymere und Gemische daraus einsetzbar, die ausgewählt werden aus der Gruppe der Cellulosederivate und der Polyolefine, Polyester Polysulfone, Polyethersulfone, Polyamide und ihrer Substitutionsprodukte, wie beispielsweise Polyvinylidenfluorid. Besonders bevorzugt ist die Gruppe der Polyester, Polysulfone und Polyethersulfone.

Erhältlich sind Membranen im Mikro- und Makrofiltrationsbereich mit mittleren Porendurchmessern zwischen 0,05 µm bis 30 µm beziehungsweise zwischen 10 µm bis 200 µm. Die Membranen verfügen über ein Hohlraumvolumen von mindestens 75%, eine Offenporigkeit von mindestens 80% und eine Porengrößenverteilung mit einer Standardabweichung von ± 10% des mittleren Porendurchmessers.

Das Hohlraumvolumen in Prozent berechnet sich nach der Formel $(1 - \text{Rohdichte}/\text{Polymerdichte}) \cdot 100$. Die Rohdichte ist definiert als Schaummasse pro Volumeneinheit und wurde durch Wägung der Masse und der Berechnung des Volumens aus der linearen Abmessung eines geeigneten Probekörpers bestimmt.

Die Offenporigkeit d. h. der Anteil an offenen Poren in Prozent wurde mit Hilfe eines Luftvergleichspyknometers

gemessen. Bei dieser Methode läßt sich durch den Vergleich eines geometrischen Volumens eines Probekörpers mit einem Referenzvolumen bei gleichem Druck die Luftverdrängung durch den Schaumstoff ermitteln, d. h. dasjenige Volumen, welches den geschlossenen Zellen einschließlich der Schaummasse entspricht. Der Fehler, der sich durch angeschnittene Zellen in der Oberfläche ergibt, wurde durch Messungen an Probekörpern mit variierendem Oberflächen-/Volumenverhältnis korrigiert. Die Offenporigkeit wurde bestimmt durch Extrapolation der gemessenen Offenporigkeit auf ein Oberflächen-/Volumenverhältnis von Null.

Die Porengrößenverteilung wurde aus dem Verlauf der Luftdurchflußkurven als Funktion des Druckes an der benetzten Membrane, deren Poren mit Wasser gefüllt waren, bestimmt. Der Luftdurchfluß wurde mit Hilfe eines Coulter-Porosimeters gemessen.

Die Membranen können unverstärkt und verstärkt sein. Zur Herstellung verstärkter Flachmembranen wird die Polymerschmelze beispielsweise direkt auf ein Verstärkungsmaterial extrudiert, das an der Düse vorbei- oder zwischen zwei Düsen hindurchgeführt wird. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die verstärkten Membranen durch ein- oder beidseitiges Laminieren hergestellt. Die Verstärkungsmaterialien können ein- oder beidseitig eine geschäumte Membran tragen oder eine geschäumte Membran einseitig oder beidseitig verstärken. Als Verstärkungsmaterialien kommen Folien, Gewebe, Gewirke oder Vliese aus metallischen oder polymeren Materialien in Frage, bevorzugt werden Materialien aus Polymerfasern, deren Polymer der gleichen Polymergruppe angehört, wie das Membranpolymer. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die Polymerfasern aus einem ersten hochschmelzbaren und hochfesten Kernpolymer, dessen Oberfläche vollständig oder teilweise von einem zweiten Polymer bedeckt ist. Derartig aufgebaute Membranen sind besonders formstabil. Das zweite Polymer hat einen geringeren Schmelzpunkt als das erste Kernpolymer und ist chemisch beständig. Vorzugsweise gehört es der gleichen Polymergruppe an wie das Membranpolymer.

Die Erfindung wird anhand der Figur und des Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Dabei zeigt die Figur schematisch einen Schnitt durch eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung geschäumter poröser Membranen aus thermoplastischen Polymeren.

Die Vorrichtung gemäß der Figur verfügt über einen Extruder 1, ausgestattet mit einer gleichlaufenden Doppelschnecke 2, deren Verhältnis Länge zu Durchmesser beispielsweise 30 beträgt und welche durch einen Antrieb 3 in einem Zylinder 4 rotiert. Das mindestens eine Polymer für die Extrusionsmasse wird typischerweise in Granulatform durch eine Dosiervorrichtung 5 dosiert und gelangt über einen Fülltrichter 6 in eine Einzugsöffnung 7 des Extruders 1. Durch Rotation der Doppelschnecke 2 wird das Polymergranulat durch den Zylinder 4 gefördert. Dabei wird dem Polymergranulat durch getrennt von einander einstellbare Heizelemente 8 Wärme zugeführt und zu einer Polymerschmelze aufgeschmolzen. Etwa im Bereich zwischen dem zweiten und letzten Drittels der Länge des Zylinders 4 befindet sich eine als Injektionsstufe ausgebildete Zufuhr für Zellbildner 9, die aus einer Hochdruckpräzisionsdosierpumpe 10, sich daran anschließender Kanüle 11, die vorzugsweise über eine Sinterplatte 12 in den Zylinder 4 mündet. Aufbau und Form der Doppelschnecke 2 sind so gewählt, daß längs des Zylinders 4 ein Druckaufbau erfolgt. Der Druck am Ort der Zuleitung der Zellbildner in die Polymerschmelze durch die Kanüle 11 hindurch ist einstellbar durch das Füllvolumen der Extrusionsmasse im Zylinder 4 und der Drehzahl der Dop-

pelschnecke 2 und kann bis zu 200 bar erreichen. Nach Zufuhr des Zellbildners gelangt die Extrusionsmasse im letzten Drittel der Länge des Zylinders 4 in eine erste Mischzone 13, in der durch üblicherweise verwendete Scherelemente in der Schnecke 2 eine Durchmischung der Polymerschmelze erfolgt. Der Zylinder 4 ist in Fließrichtung der Extrusionsmasse aus der Polymerschmelze durch eine erste Schmelzepumpe 14 begrenzt. Die erste Schmelzepumpe ist mit einem Wärmeaustauschrohr einer zusätzlichen Mischstufe 15 verbunden, so daß die Extrusionsmasse der Polymerschmelze mittels der ersten Schmelzepumpe 14 in das Wärmeaustauschrohr der zusätzlichen Mischstufe 15 gefördert wird, welches mit einem regelbaren Heiz- und Kühlsystem 16 ausgestattet und von einer zweiten Schmelzepumpe 17 begrenzt ist. Die Schmelzepumpen sind vorzugsweise als Zahnradpumpe ausgebildet. Während des Transportes durch das Wärmeaustauschrohr der zusätzlichen Mischstufe 15 wird eine einphasige Schmelze erzeugt, und die Polymerschmelze wird auf eine gewünschte Temperatur bis auf unterhalb der ursprünglichen Erweichungstemperatur abgekühlt. Mittels Steuerung der Schmelzepumpen 14, 17 wird der Druck der Polymerschmelze auf einen gewünschten Wert von bis zu 600 bar und mehr eingestellt. Die Schmelzepumpe 17 ist mit einer die Membran formende Düse 18 verbunden. Durch die Schmelzepumpe 17 wird die Polymerschmelze in die Düse 18 gefördert, welche die Extrusionsmasse in der gewünschten Weise verformt. Durch eintretenden Druckabfall bei Austritt aus der Düse 18 wird die Polymerschmelze zu der Membran aufgeschäumt. Über in der Figur nicht dargestellte Sensoren, Meß- und Regелеlemente für Druck, Temperatur, Dosiergeschwindigkeit für Polymergranulat, Drehzahl der Schnecke und Schmelzepumpen kann die Vorrichtung rechnergestützt im automatischen Regime betrieben werden.

Ausführungsbeispiel

Das Ausführungsbeispiel wird mit einer Vorrichtung gemäß der Figur durchgeführt. Ein Granulat von Polycarbonat wird durch die Dosiervorrichtung 5 in den auf 245°C aufgeheizten Extruder 1 bei einer Drehzahl der Doppelschnecke 2 von 30 U/min eingetragen und durch die Vorrichtung geführt. Durch die bei der Extrusion gebildete Wärme erwärmt sich die Polycarbonatschmelze auf etwa 260°C (ursprüngliche Verarbeitungstemperatur). Das Druckprofil innerhalb des Extruders 1 wurde durch Regulieren der Eintragungsgeschwindigkeit über die Dosiervorrichtung 5, der Drehzahl der ersten Zahnradpumpe 14 und der Drehzahl der zweiten Zahnradpumpe 17 so gewählt, daß sich am Ort der Injektion der Zellbildner durch die Kanüle 11 ein Druck von 150 bar und innerhalb des Wärmeaustauschrohres der zusätzlichen Mischstufe 15 ein Druck von 400 bar aufgebaut haben. Dann wurden bei konstanter Eintragungsgeschwindigkeit die Drehzahlen der Zahnradpumpen 14 und 17 derartig eingestellt, daß ein konstanter Massenfluß von 20 g/min durch die Extrusionseinrichtung erfolgt. Dadurch bleibt das eingestellte Druckniveau ebenfalls konstant. Nun wird über die Hochdruckpräzisionsdosierpumpe 10 ein Gemisch von Kohlendioxid und Wasser als Zellbildner im Gewichtsverhältnis von 9 : 1 in die fließende Extrusionsmasse der Polymerschmelze injiziert. Die injizierte Menge an Zellbildner pro Zeiteinheit entspricht dabei 15 Gew.-% der geförderten Extrusionsmasse pro Zeiteinheit. Nach Beginn der Injektion des Zellbildners, wurde die Temperatur im Wärmeaustauschrohr 15 von anfangs 245°C Werkzeugtemperatur herabgesetzt. Das Absenken der Temperatur wurde in kleinen Schritten von ca. 10°C durchgeführt, innerhalb der die Viskosität der Extrusionsmasse, gemessen anhand der Drehmo-

mente, annähernd konstant blieb. Mit abnehmender Temperatur stieg dabei die gelöste Menge an Zellbildner, gleichzeitig erniedrigte sich dadurch die Glasübergangstemperatur aufgrund des Erweichungseffektes. Dadurch ließ sich wiederum die Verarbeitungstemperatur senken, was zu einem erneuten Anstieg der gelösten Gasmenge führte. Die Temperatur der Extrusionsmasse wurde so von anfangs 260°C im vor der Zahnradpumpe 14 liegenden Bereich des Zylinders 4 auf ungefähr 150°C im Wärmeaustauschrohr 15 der zusätzlichen Mischzone herabgesetzt. Die Polymerschmelze wurde dann durch eine Breitschlitzdüse 18 bei einer Werkzeugtemperatur von 220°C zu einer Flachfolie mit einer Breite voll 40 cm verformt, wobei aufgrund des Druckabfalls beim Extrudieren der Extrusionsmasse durch die Düse die Polymerschmelze aufgeschäumt wurde.

Die so hergestellte Flachmembran mit einer Dicke von 0,4 mm weist eine Zelldichte (Porendichte) von 10^{14} Zellen pro cm^3 , bei einer mittleren Zellgröße von $0,5 \mu\text{m}$ ($\pm 0,03 \mu\text{m}$) auf. Ihr Hohlraumvolumen beträgt 82% bei einer Offenporigkeit von 91%. Der Durchfluß für Wasser beträgt ungefähr $120 \text{ ml}/(\text{min cm}^2 \text{ bar})$. Sie hat einen Bubble Point von ca. 1,9 bar.

Bezugszeichenliste

- 1 Extruder
- 2 Doppelschnecke
- 3 Antrieb
- 4 Zylinder
- 5 Dosiervorrichtung
- 6 Fülltrichter
- 7 Einzugsöffnung
- 8 Heizelemente
- 9 Injektionsstufe zur Zufuhr für Zellbildner
- 10 Hochdruckpräzisionsdosierpumpe
- 11 Kanüle
- 12 Sinterplatte
- 13 erste Mischzone
- 14 erste Schmelzepumpe
- 15 Wärmeaustauschrohr der zusätzlichen Mischstufe
- 16 Heiz- und Kühlsystem
- 17 zweite Schmelzepumpe
- 18 Düse

Patentansprüche

1. Geschäumte poröse Membranen aus thermoplastischen Polymeren, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Membranen eine Offenporigkeit von mindestens 80% und ein Hohlraumvolumen von mindestens 75% aufweisen.
2. Geschäumte poröse Membranen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen Porendurchmesser im Mikrofiltrationsbereich zwischen $0,05 \mu\text{m}$ und $30 \mu\text{m}$ aufweisen.
3. Geschäumte poröse Membranen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen Porendurchmesser im Makrofiltrationsbereich zwischen mehr als $30 \mu\text{m}$ bis $200 \mu\text{m}$ aufweisen.
4. Geschäumte poröse Membranen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen ein- oder beidseitig verstärkt sind.
5. Geschäumte poröse Membranen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen aus mindestens einem thermoplastischen Polymer bestehen, das ausgewählt wird aus der Gruppe der Cellulosederivate, der Polyolefine, Polyester Polysul-

fone, Polyethersulfone, Polyamide und ihrer Substitutionsprodukte.

6. Verfahren zur Herstellung geschäumter poröser Membranen aus thermoplastischen Polymeren, in dem eine Polymerschmelze aus mindestens einem amorphen und/oder teilkristallinen Polymer bei einer ursprünglichen Verarbeitungstemperatur, die oberhalb der Erweichungstemperatur des mindestens einen Polymers liegt, unter einem Druck von mindestens 150 bar durch einen Extruder (1) gefördert, dabei in einer Injektionsstufe (9) mit Zellbildner beladen und durch eine die Membran formende Düse (18) gedrückt wird, wobei der Zellbildner unter dem beim Passieren der Düse (18) eintretenden Druckabfall die Polymerschmelze aus dem mindestens einen Polymer aufschäumt, dadurch gekennzeichnet, daß

die Polymerschmelze in der Injektionsstufe (9) mit mindestens zwei Gasen oder mit mindestens zwei niedrig siedenden Flüssigkeiten oder mit einem Gemisch eines Gases und einer niedrig siedenden Flüssigkeit mit unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten gegenüber der Polymerschmelze als Zellbildner beladen wird,

in einer zusätzlichen Mischstufe (15) vor der Düse (18) eine einphasige Schmelze aus dem mindestens einen Polymer und dem Zellbildner in der Schmelze erzeugt wird und

in der zusätzlichen Mischstufe (15) die Schmelze auf eine Temperatur unterhalb der ursprünglichen Verarbeitungstemperatur des mindestens einen Polymers gesenkt und/oder ihr Druck erhöht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der zusätzlichen Mischstufe (15) die Schmelze auf eine Temperatur von mindestens 50°C, vorzugsweise auf mindestens 100°C unterhalb der ursprünglichen Verarbeitungstemperatur des mindestens einen Polymers gesenkt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der zusätzlichen Mischstufe (15) der Druck der Schmelze auf mehr als 150 bar, vorzugsweise auf mindestens 400 bar erhöht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerschmelze mit verflüssigten Zellbildnern beladen wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerschmelze mit Kohlendioxid und Wasser als Zellbildner beladen wird.

11. Verfahren nach den vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerschmelze aus mindestens einem thermoplastischen Polymer erzeugt wird, das ausgewählt wird aus der Gruppe der Cellulose-derivate, der Polyolefine, Polyester Polysulfone, Polyethersulfone, Polyamide und ihrer Substitutionsprodukte.

12. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 6 bestehend aus einem mit einer Dosiervorrichtung (5) für Polymere und Heizelementen (8) ausgestatteten Extruder (1) mit Zylinder (4), der über eine erste Schmelzepumpe (14) mit einer Düse (18) zur Extrusion einer Membran verbunden ist und vor der ersten Schmelzepumpe (14) eine Injektionsstufe (9) zur Beladung der Polymerschmelze mit Zellbildnern besitzt, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der ersten Schmelzepumpe (14) und der Düse (18) ein von einer zweiten Schmelzepumpe (17) zur Düse (18) hin begrenztes Wärmeaustauschrohr zur Ausbildung einer zusätzlichen Mischstufe (15) installiert ist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Wärmeaustauschrohr (15) mit Mischelementen für die Polymerschmelze ausgerüstet ist, vorzugsweise in Form eines statischen Mischers.

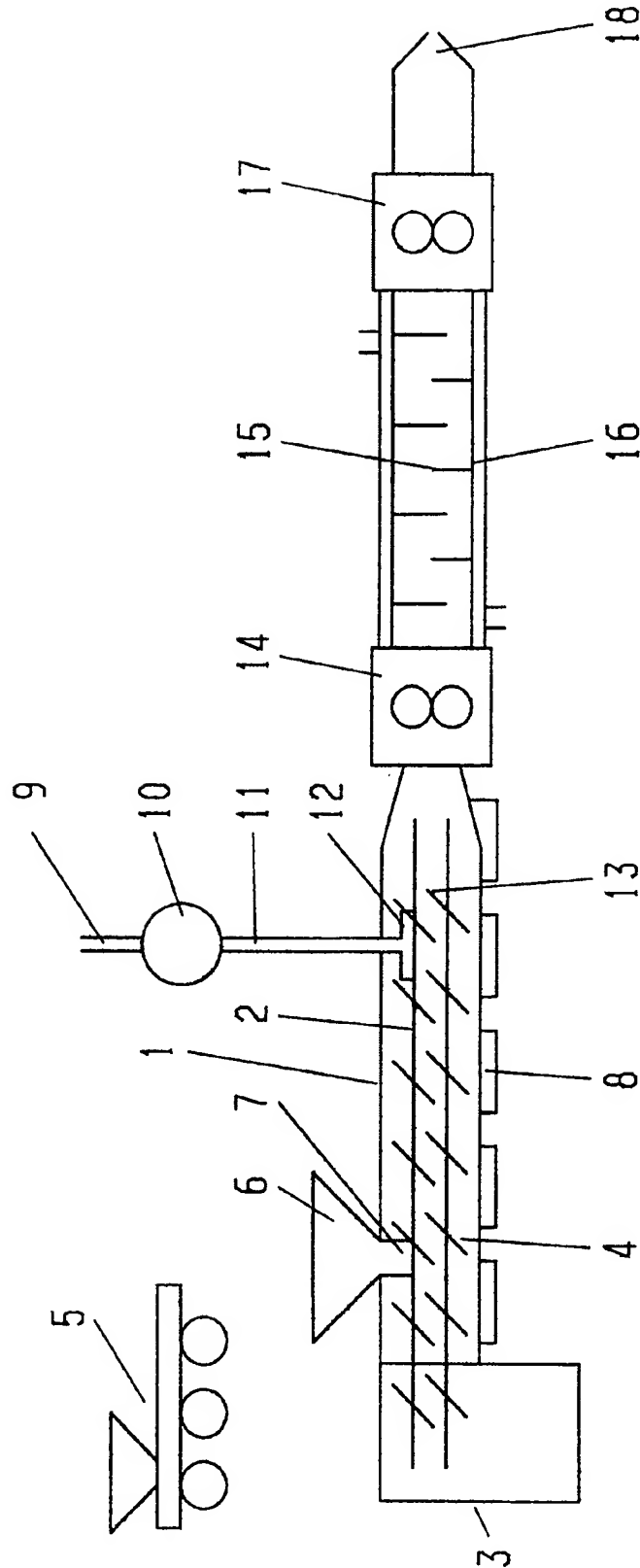
14. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Injektionsstufe aus Dosierpumpen (10) besteht, die über Kanülen (11) und Sintermetallen (12) mit dem Zylinder (4) des Extruder (1) kommunizierend verbunden sind.

15. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Dosierpumpen (10) für eine Dosierung von verflüssigten Zellbildnern mit kühlbaren Pumpenköpfen ausgerüstet sind.

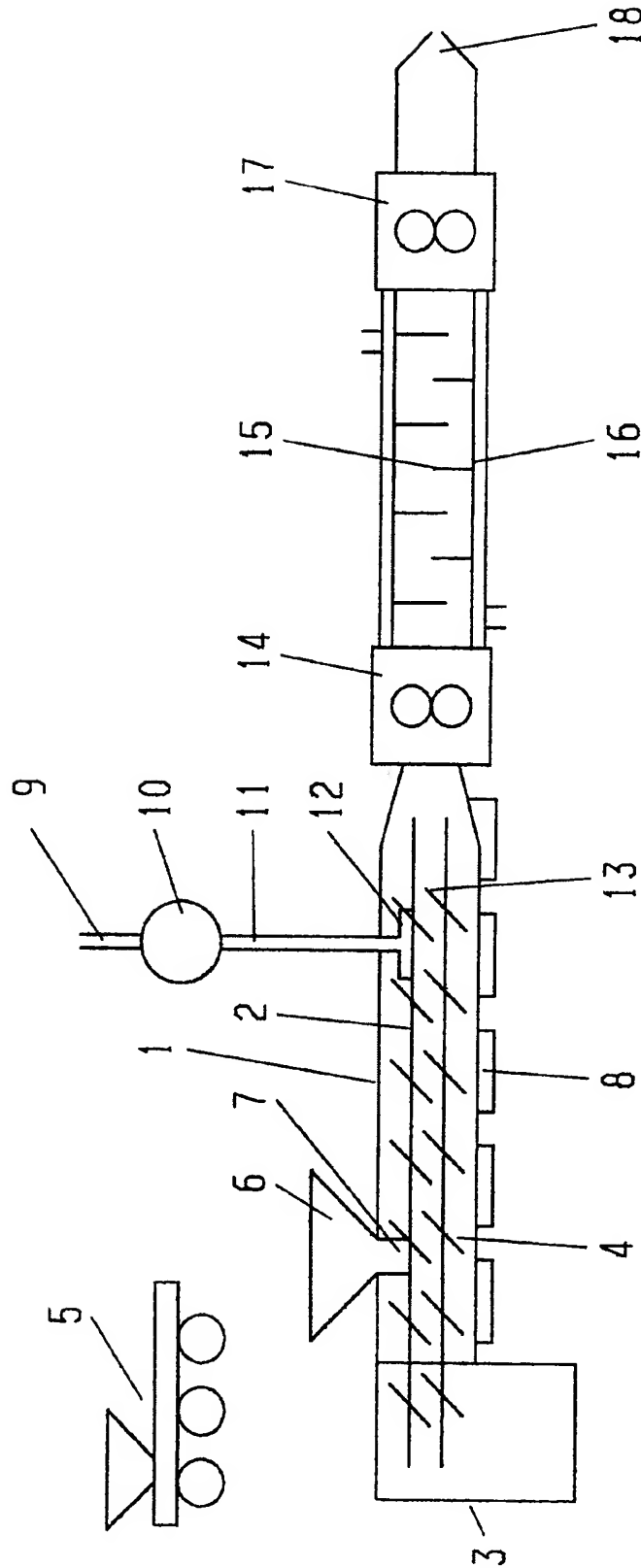
16. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Düse (18) zur Extrusion von Flachmembranen als Breitschlitzdüse ausgebildet ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



Figur



Figur